



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

17 **Offenlegungsschrift**  
DE 198 46 096 A 1

22 Aktenzeichen: 198 46 096.1  
22 Anmeldetag: 7. 10. 1998  
43 Offenlegungstag: 13. 4. 2000

31 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 11/02**  
C 09 D 17/00  
B 01 F 17/62  
B 01 F 17/12  
B 01 F 17/10  
B 01 F 17/42  
C 01 G 19/00  
H 01 L 21/768  
H 01 L 23/532  
H 01 B 1/20  
// H05K 1/02

DE 198 46 096 A 1

11 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

17 Erfinder:  
González-Blanco, Juan, Dipl.-Chem. Dr., 50937  
Köln, DE; Hoheisel, Werner, Dipl.-Phys. Dr., 51061  
Köln, DE; Sicking, Jens, 51491 Overath, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Präparation von Suspensionen ternärer Oxide für Drucktinten

- 27 Präparation, enthaltend
- a) ein ternäres Oxid mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 50 nm,
  - b) wenigstens ein Dispergiemittel mit einem mittleren Molekulargewicht von  $M_w$  größer 1000 g/Mol und
  - c) ein Lösemittel,
- eignen sich besonders als Drucktinten, um mit dem Ink-Jet-Verfahren strukturierte Flächen auf einer transparenten hochschmelzenden Oberfläche aufzubringen.
- Nach dem Sintern unter reduzierender Atmosphäre entstehen transparente elektrisch leitende Schichten.

DE 198 46 096 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft feinkörnige anorganische Oxide enthaltenden Präparationen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Drucktinte zur Herstellung von strukturierten, elektrisch leitenden und transparenten Bereichen auf transparenten Trägermaterialien.

Das Aufbringen von strukturierten, leitfähigen und transparenten Bereichen (beispielsweise für Displayanwendungen), wie z. B. Leiterbahnen auf isolierenden, transparenten Substraten wird nach dem gegenwärtigen Stand der Technik wie folgt durchgeführt: Nach großflächigem Aufbringen einer geschlossenen Schicht des leitfähigen Materials (z. B. Indiumzinnoxid) durch Aufdampfen, Sputtern, Sprühpolymerisation, Plasmadeposition, Tauchverfahren oder CVD-Verfahren werden durch die auch in der Halbleitertechnik üblichen lithographischen Verfahren die gewünschten Strukturen z. B. durch Ätzen oder Ritzung angebracht. Nachteilig an diesem Verfahren ist der hohe prozessökonomische Aufwand zur Herstellung der strukturierten Schichten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Suspensionen herzustellen, die in Form von Drucktinten als strukturierte Flächen, z. B. in Form von Leiterbahnen, auf Substrate aufgebracht werden.

Weiterhin gehört zu der Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Herstellung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb dieser Strukturen durch reduktives Sintern.

Es konnten Drucktinten bestehend aus Suspensionen dotierter Metalloxide formuliert werden, die in Form eines geschlossenen Films nach einer reduktiven Behandlung elektrisch leitfähig und insbesondere für die Elektroindustrie von Interesse sind. Diese Tinten können mit dem Ink-Jet-Verfahren strukturiert auf transparente Substrate aufgebracht werden und durch nachträgliches reduktives Sintern zu elektrisch leitfähigen Strukturen weiterverarbeitet werden.

Die Erfindung betrifft Präparationen, enthaltend

a) wenigstens ein Oxid der Zusammensetzung  $ABX_n$ .

Für A sind folgende Elemente möglich: Sn, In, Zn und bilden das Wirtsgitter; für B sind folgende Elemente möglich: Sb, Sn, Fe, Al, Cu und stellen die Dotierungen im Wirtsgitter dar (ein Teil von A wird gegen B ersetzt). Diese Substitution von A gegen B beträgt kleiner als 20 Atom%, bevorzugt kleiner als 10 Atom%. X stellt dabei besonders bevorzugt Sauerstoff dar, weiterhin sind die Elemente S, Se und Te möglich.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen Indiumzinnoxid ( $A = In, B = Sn, X = O$ ) und Antimonzinnoxid ( $A = Sb, B = Sn, X = O$ ).

Zur Komponente a) gehören auch Wolfram- und Molybdänbromiden mit der Zusammensetzung  $Z_nWO_3$ , bzw.  $Z_nMoO_3$  mit  $0 < n < 1$  und Z ein Element der ersten und oder zweiten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Auch gehören Wolfram- und Molybdänoxide der Zusammensetzung  $WO_{3-x}$ , bzw.  $MoO_{3-x}$ , mit  $x < 0,1$  zu den beanspruchten Oxiden der Komponente a).

b) wenigstens ein Dispergiermittel mit einem mittleren Molekulargewicht ( $M_w$ ) von größer 1 000, vorzugsweise von  $M_w$  größer 1 000 bis 500 000 und c) einem Lösemittel.

## Ternäre Oxide

Die mittlere Primärpartikelgröße der Oxide kann mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt werden. Sie beträgt 1 bis 100 nm, bevorzugt 1 bis 50 nm. Die Primärpartikel der Oxide besitzen vorzugsweise eine sphärische Struktur. Sie können auch in Form ihrer Agglomerate bzw. Aggregate vorliegen, wobei diese eine mittlere Teilchengröße von weniger als 500 nm, bevorzugt weniger als 150 nm besitzen.

Die einzusetzenden Oxide können kristallin oder amorph sein, vorzugsweise kristallin. Besonders bevorzugte Oxide sind Indiumzinnoxid ( $A = In, B = Sn, X = O$ ) und Antimonzinnoxid ( $A = Sb, B = Sn, X = O$ ).

Die Oxide der Komponente a) können beispielsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, Plasmasorption, Chemical-Vapour-Reaction-Verfahren (CVR) und Chemical-Vapour-Condensation-Verfahren hergestellt werden.

Die in den erfindungsgemäßen Präparationen enthaltenen Oxide a) können entweder in Form ihrer Primärpartikel, Agglomerate bzw. Aggregate von Primärpartikeln oder Mischungen der beiden vorliegen. Als Agglomerate bzw. Aggregate seien Teilchen verstanden, in denen mehrere Primärpartikel über van-der-Waals-Kräfte miteinander in Wechselwirkung stehen, oder in denen die Primärpartikel durch Oberflächenreaktion oder "Versinterung" während des Herstellungsverfahrens miteinander verbunden sind.

Das Oxid der Komponente a) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 80 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, eingesetzt.

## Dispergiermittel

Als Dispergiermittel werden Moleküle mit einer Molmasse von größer 1 000 bis 500 000, bevorzugt größer 1 000 bis 100 000 und insbesondere größer 1 000 bis 10 000 g/mol angesehen. Die Dispergiermittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphiprote Verbindungen sein.

Als nichtionische Dispergiermittel sind beispielsweise zu nennen: Alkoxylate, Alkylolamide, Ester, Aminoxide und Alkylpolyglykoside.

Als nichtionische Dispergiermittel kommen weiterhin in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z. B. um Ethylenoxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit:

## DE 198 46 096 A 1

- a) ungesättigten und/oder ungesättigten Fetalkoholen mit 6 bis 20 C-Atomen oder  
 b) Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest oder  
 c) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder  
 d) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 20 C-Atomen oder  
 e) hydrierten und/oder unhydrierten Harzsäuren.

Als Ethylenoxid-Addukte kommen insbesondere die unter a) bis e) genannten alkylierbaren Verbindungen mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere 5 bis 30 mol Ethylenoxid in Frage.

Besonders bevorzugt sind nichtionische polymere Dispersiermittel.  
 Als polymere Dispersiermittel sind beispielsweise die Verbindungen, die im Verzeichnis "Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior" (Volume I + II by Philip Molyneux, CRC Press, Florida 1983/84) genannt sind, anzusehen.

Weitere polymere Dispersiermittel sind beispielsweise wasserlösliche sowie wasseremulgierbare Verbindungen, z. B. homon- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Blockcopolymerisate.

Besonders bevorzugte polymere Dispersiermittel sind beispielsweise AB-, BAB- und ABC-Blockcopolymerisate. In den AB- oder BAB-Blockcopolymeren ist das A-Segment ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer, das eine Verbindung zum Oxid sicherstellt und der B-Block ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon ist und stellt das Dispergieren des Oxids im wässrigen Medium sicher. Derartige polymere Dispersiermittel und deren Synthese sind beispielsweise aus EP-A-518 225 sowie EP-A-556 649 bekannt.

Weitere Beispiele geeigneter polymerer Dispersiermittel sind Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polyoxy-methylene, Polyvinylmethylenoxide, Polyvinylmethylether, Polyethylenimine, Polyacrylsäuren, Polyarylamide, Polymethacrylsäuren, Polyurethylacrylamide, Poly-N,N-dimethylacrylamide, Poly-N-isopropylacrylamide, Poly-N-acrylglycinamide, Poly-N-methylacrylglycinamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Copolymere aus Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetaten, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylloxazolidone, Polyvinylmethyloxazolidone.

Weiterhin sind natürliche polymere Dispersiermittel wie Cellulose, Stärke, Gelatine oder deren Derivate als polymere Dispersiermittel von Bedeutung. Besonders kommen Polymere aus Aminosäureeinheiten z. B. Polyalin. Polysparaginsäure usw. in Frage.

Als anionische Dispersiermittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Etherscarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Ligandische Verbindungen.

Besonders bevorzugt sind anionische, polymere Dispersiermittel.

Geeignete anionische polymere Dispersiermittel sind insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituierendem Phenol mit Formaldehyd und Natriumsulfat.

Weiterhin kommen in Frage Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Napholen mit Alkanolen, Anlagerung von Alkylhydroxid und mindestens teilweise Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbesier der Maleinsäure, Phthalinsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

Geeignete sind außerdem Dispersiermittel aus der Gruppe der Sulfobetainsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Außerdem sulfatierte alkoxylierte Fettsäurealkohole oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere mit 5 bis 30 Ethylenoxid versehene C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Besonders bevorzugt ist ein mit 8 bis 10 Ethylenoxideneinheiten alkoxylierter Stearylalkohol. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali oder Ammoniumsalz, vorzugsweise als Diethylammoniumsalz vor.

Weitere Beispiele für anionische, polymere Dispersiermittel sind die Salze der Polyacrylsäuren, Polyethylensulfonaten, Polyvinylsulfonaten, Polymethacrylsäuren, Polyphosphorsäuren.

Zusätzliche Beispiele für anionische, polymere Dispersiermittel sind Copolymerisate acrylicher Monomeren, die beispielsweise in folgender Tabelle durch Kombination folgender Monomere angegeben sind, die zu statistischen, alternierenden oder Pfropfcopolymeren synthetisiert werden:

Acrylamid;	Acrylsäure;
Acrylnitril;	Acrylnitril;
Acrylsäure;	N-Acrylglycinamid;
Acrylsäure;	Ethylacrylat;
Acrylsäure;	Methylacrylat;
Acrylsäure;	Methylethylacrylat;
N-Acrylglycinamid;	N-Isopropylacrylamid;
Methylacrylamid;	Methacrylsäure;
Methylacrylsäure;	Benzylmethacrylat;
Methylacrylsäure;	Diphenylmethylethylacrylat;
Methylacrylsäure;	Methylmethacrylat;
Methylacrylsäure;	Styrol.

Weiterhin kommen vor allem Ligninsulfonate in Betracht, z. B. solche, die nach dem Sulfit- oder Kraft-Verfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die zum Teil hydrolysiert, oxidiert, propoxyliert, sulfoniert, sulfonmethyliert oder disulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z. B. nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Auch Mischungen aus Sulfite und Kraftligninsulfonaten sind gut wirksam. Besonders

geeignet sind Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von größer 1 000 bis 100 000, einem Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80% und vorzugsweise mit niedrigem Gehalt an mehrwertigen Kationen. Der Sulfonierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren.

Als kationische Dispersionsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylammoniumverbindungen und Imidazole.

5 Besonders bevorzugt sind kationische, polymere Dispersionsmittel.

Beispiele für kationische, polymere Dispersionsmittel sind die Salze der Polyethylenimine, Polyvinylamine, Poly(2-vinylpyridine), Poly(4-vinylpyridine), Poly(diallyldimethylammonium)chlorid, Poly(4-vinylbenzyltrimethylammonium)salze, Poly(2-vinylpiperidin).

Als amphotere Dispersionsmittel sind beispielsweise zu nennen: Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazoline.

10 Anionische und kationische Polymere werden als Polyelektrolyte zusammengefasst und sind in einer wässrigen und/oder organischen Phase partiell oder vollständig dissoziierbar.

Die Erfindung betrifft Präparationen, enthaltend

a) wenigstens ein Oxid der Zusammensetzung  $ABX_3$ .

Für A sind folgende Elemente möglich: Sn, In, Zn und bilden das Wirtsgitter; für B sind folgende Elemente möglich: Sb, Sn, Fe, Al, Cd und stellen die Dotierungen im Wirtsgitter dar (ein Teil von A wird gegen B ersetzt). Diese Substitution von A gegen B beträgt kleiner als 20 Atom%, bevorzugt kleiner als 10 Atom%. X stellt dabei besonders bevorzugt Sauerstoff dar, weiterhin sind die Elemente S, Se und Te möglich. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen Indiumzinnoxid ( $A = \text{In}$ ,  $B = \text{Sn}$ ,  $X = \text{O}$ ) und Antimonzinnoxid ( $A = \text{Sb}$ ,  $B = \text{Sn}$ ,  $X = \text{O}$ ).

Zur Komponente a) gehören auch Wolfram- und Molybdänbrownen mit der Zusammensetzung  $Z_n\text{WO}_3$ , bzw.  $Z_n\text{MoO}_3$  mit  $0 < n < 1$  und Z ist ein Element der ersten/und oder zweiten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente.

Auch gebören Wolfram- und Molybdänoxide der Zusammensetzung  $\text{WO}_{3-x}$ , bzw.  $\text{MoO}_{3-x}$  mit  $x < 0,1$  zu den beanspruchten Oxiden der Komponente a).

b) wenigstens ein Dispersionsmittel mit einem Molekulargewicht von  $M_n$  größer gleich 1 000, ausgewählt aus der Gruppe der anionischen Dispersionsmittel der Sulfobornsteinsulfurester, Alkylbenzolsulfonate, sulfatierte, alkylierte Fettsäurealkohole oder deren Salze, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isethionate, Taurate, Ligninische Verbindungen, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Alkylisophtalisulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalisulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumsulfid sowie Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerung von Alkylenoxiden und mindestens teilweise Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsture, Phthalsture oder Bernsteinsäure erhältlich sind sowie Polymere aus Aminosulfoniden, insbesondere Polyvinyl oder Polysaccharidsulfure.

aus der Gruppe der kationischen Dispersionsmittel, quartäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole, aus der Gruppe der amphoteren Dispersionsmittel der Glycinate, Propionate und Imidazoline und aus der Gruppe der nichtionischen Dispersionsmittel der Alkoxylate, Alkylolamide, Ester, Aminoxide, Alkylpolyglykoxide und Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettsäurealkoholen, Fettsäuren, Tensiden, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z. B. um Ethylenoxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit:

- a) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäurealkoholen mit 6 bis 20 C-Atomen oder
- b) Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest oder
- c) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder
- d) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 20 C-Atomen oder
- e) hydrierten und/oder unhydrierten Harzsäuren.

Als Ethylenoxid-Addukte kommen insbesondere die unter a) bis e) genannten alkylierbaren Verbindungen mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere 5 bis 30 Mol Ethylenoxid in Frage.

Das eingesetzte Dispersionsmittel wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 200 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Oxide verwendet.

c) Lösemittel.

Geeignete Lösemittel (c) sind: Wasser, aliphatische  $C_1$ - $C_4$ -Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol oder tert-Butanol, aliphatische Ketone, wie Aceton, Methylcyclohexanon, Methylisobutylketon oder Diacetonalcohol, Polycyle, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Triethylenglykol, Triethylenglykol, Trimethylolpropan, Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 bis 4 000, vorzugsweise 400 bis 1 500 g/mol oder Glycerin, Monohydroxyether, vorzugsweise Monohydroxyalkylether, besonders bevorzugt Mono- $C_1$ - $C_4$ -alkylglykolether wie Ethylenglykolmonomethyl-, monomethyl-, diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Thiodiglykol, Triethylenglykolmonomethylether oder -monobutylether, ferner 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Ethyl-pyrrolidon, N-Vinyl-pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-imidazolidin, Dimethylacetamid sowie Dimethylformamid.

Es können auch Gemische der erwähnten Lösungsmittel in Betracht.

Die Menge des Lösemittels beträgt bevorzugt 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 98 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt an Oxid.

Die erfindungsgemäßen Präparationen können zusätzlich zu dem eingesetzten Dispersionsmittel der Komponente b) weitere kationische anionische, amphotere und/oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen enthalten, beispielsweise solche, die im Verzeichnis "Surfactants Europa, A Directory of surface Active Agents available in Europe" (Edited by Gordon L. Hollis. Royal Society of chemistry, Cambridge (1995) aufgeführt werden.

Sofern das eingesetzte Dispersionsmittel ionische Gruppen enthält, sollten diese Hilfsmittel vorzugsweise nicht-ion-



oder überschüssige grenzflächenaktive Mittel vorzugsweise entfernt und anschließend die gewünschte Präparation durch Zugabe der restlichen Anteile der Präparation eingestellt.

Ein Verfahren zur Entfernung von in Lösung befindlichem Dispergiermittel ist beispielsweise die Zentrifugation der Suspension und anschließendes Abdampfen des Überstandes. Ebenso kommen Membran- oder Microfiltrationsverfahren in Betracht.

- 5 In einer bevorzugten Verfahrensweise erfolgt die Mischung und Homogenisierung der Präparationen unter Verwendung eines Strahldispersators oder Hochdruckhomogenisators, um die Entstehung von Schaum zu unterbinden und mögliche Reagglomeration zu vermeiden.

Mit der Einstellung der gewünschten Präparationen erfolgt auch die Einstellung auf die gewünschte Viskosität, Dichte und Oberflächenspannung der Tinte.

- 10 Vor Gebrauch der Präparationen als Drucktinten werden die Tinten gegebenenfalls fein-filtriert beispielsweise mittels 0,5 bis 5 µm Membran- oder Glasfiltern.

In allgemeinen werden die physikalischen Tinteneigenschaften auf die Verwendung in üblichen Tintenstrahl-Druckern eingestellt, wobei die Oberflächenspannung vorzugsweise 20 bis 70 mN/m und die Viskosität vorzugsweise kleiner als 20 mPa · s, vorzugsweise 0,5 bis 10 mPa · s betragen sollte.

- 15 Die erfindungsgemäß verwendeten sowie die erfindungsgemäßen Drucktinten liefern als Drucktinte hervorragende Dispersions- und Lagerstabilitäten in einem weiten Temperaturbereich, keine Verstopfung im Druckkopf (sog. Kogation oder "clogging"), hohe Wasser- und Migrationsechtheit der Drucke auf unterschiedlichen transparenten Substraten, z. B. Glas und wärmebeständige Kunststoffstoffe.

- 20 Der Ink-Jet-Druck bzw. die Ink-Jet-Methode ist an sich bekannt und erfolgt im allgemeinen so, daß die Drucktinte in ein Aufnahmegefäß eines Tintenstrahl-Druckkopfes gefüllt wird und in kleinen Tropfen auf das Substrat gesprüht wird. Der Tintenausstoß in Tropfen erfolgt dabei vorzugsweise über einen piezoelektrischen Kristall, eine beheizte Kapille (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) oder mechanische Druckerböden, wobei Druck auf das Tintensystem ausgeübt wird und so Tintentropfen herausgeschleudert werden. Dabei werden die Tropfen aus einer oder mehreren kleinen Düsen gezielt auf das Substrat wie z. B. Glas oder hochschmelzende transparente Kunststoffstoffe geschossen.

- 25 Durch elektronische Aussteuerung werden die einzelnen Tropfen auf dem Substrat zu Schriftzeichen oder graphischen Mustern zusammengefügt.

Möglich ist auch ein Verfahren, bei dem mittels elektrostatischer Ablenkung aus einem Tintenstrahl kleinste Volumina, in Form von Tropfen auf ein Substrat gebracht werden.

- 30 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Auftragung von Oxiden der Komponente a) mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 1 bis 100 nm, bevorzugt 1 bis 30 nm auf Substrate mittels der Ink-Jet-Methode.

Die Drucktinte wird mit dem Ink-Jet-Verfahren strukturiert auf eine Glasplatte aufgebracht. Nach der Auftragung der Drucktinte erfolgt ein anschließendes Sintern des bedruckten Substrats unter einer reduzierten Atmosphäre (z. B. Argon-Wasserstoff-Gasgemisch) bei Temperaturen zwischen 150 bis 600°C.

- 35 Zur rückstandslosen Entfernung von organischen Bestandteilen kann ein anschließendes Sintern an der Luft bei 500°C erfolgen.

Die so hergestellten Schichten weisen eine Leitfähigkeit von 0,014 bis 0,11 Ohm · cm auf.

#### Beispiele

#### Beispiel 1

- 2,5 g Polyisoparaginsäure (Molmasse 3 000 g/mol) wurden in 247,5 ml deionisiertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 g festes Indiumzinnoxid-Pulver (hergestellt nach dem CVR-Verfahren mit einer Primärpartikelgröße von 2 bis 30 nm, bestimmt mittels TEM) unter Durchmischung (Magnetrührer) zugesetzt. Diese Suspension wurde 5 Minuten mit einem Ultraschallfänger (Leistung: 200 Watt) vordispersiert. Anschließend wurde für 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt (Jeltop). Die erhaltene Suspension wurde über einen mit einer Porengröße von 0,22 µm (= Type HAWPE der Firma Millipore) mit einer Glasfritte abgesaugt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand 12 Stunden bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

- 50 5 g des trockenen, modifizierten Indiumzinnoxid-Pulvers wurden in 100 ml Dispergiermedium (16% PEG 1000 (= Polyethylenglycol  $M_w = 1\ 000\ g/mol$ ), 8% 2-Pyrrolidon in Wasser) aufgenommen und der pH-Wert mit halbkonzentrierter Ammoniaklösung auf pH = 6 eingestellt. Anschließend erfolgte eine 5-minütige Behandlung mit einem Ultraschallfänger.

- 55 Zur Partikelcharakterisierung der Suspension wurde ein Aliquot mit dem oben genannten Dispergiermedium verdünnt und der mittlere Partikeldurchmesser der Indiumzinnoxid-Partikel nach dem Verfahren der dynamischen Lichtstreuung (Streuung) bestimmt. Es konnte ein Partikeldurchmesser von 91 nm gemessen werden. Mittels des Verfahrens der Ultrazentrifuge (Massenverteilung) wurden folgende Werte für die Massenverteilung ermittelt:

$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
17 nm	43 nm	87 nm

- 60 (Dabei bedeutet  $d_{10}$ , daß 10% aller Partikel nicht größer als 17 nm sind,  $d_{50}$  bedeutet, daß 50% aller Partikel nicht größer als 43 nm sind und  $d_{90}$  bedeutet, daß 90% aller Partikel nicht größer als 87 nm sind. Als Teilchen sind in diesem Zusammenhang sowohl Primärpartikel als auch Aggregate bzw. Agglomerate zu verstehen).

## DE 198 46 096 A 1

## Beispiel 2

2,5 g Polysparaginsäure (Molmasse 3 000 g/mol) wurden in 247,5 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 g festes Indiumzinnoxid-Pulver (hergestellt nach dem CVR-Verfahren mit einer Primärpartikelgröße von 2 bis 30 nm, bestimmt mittels TEM) unter Durchmischung (Magnetrührer) zugesetzt. Diese Suspension wurde für 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt (Heizpilz). Die erhaltene Suspension wurde über einen Rundfilter mit einer Porengröße von 0,22 µm (= Type HAWP® der Firma Millipore) mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und anschließend 12 Stunden bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

5 g des trockenen, modifizierten Indiumzinnoxid-Pulvers wurden unter Durchmischung (Magnetrührer) in 100 ml Dispergiernedium (10% PEG 1000 (= Polyethylenglycol  $M_n = 1\ 000$  g/mol), 5% 2-Pyrrolidon, 35% Phthalsäurediethylester in Ethanol) aufgenommen. Anschließend erfolgte eine zweiminütige Behandlung mit einem Ultraschallfinger.

Zur Partikelcharakterisierung der Suspension wurde ein Aliquot mit dem oben genannten Dispergiernedium verdünnt und der mittlere Partikeldurchmesser der Indiumzinnoxid-Partikel nach dem Verfahren der dynamischen Lichtstreuung (Streulichtverteilung) bestimmt. Es konnte ein Partikeldurchmesser von 103 nm gemessen werden. Mittels des Verfahrens der Ultrazentrifuge (Massenverteilung) wurden folgende Werte für die Massenverteilung ermittelt:

$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
34 nm	79 nm	107 nm

(Dabei bedeutet  $d_{10}$ , daß 10% aller Partikel nicht größer als 34 nm sind,  $d_{50}$  bedeutet, daß 50% aller Partikel nicht größer als 79 nm sind und  $d_{90}$  bedeutet, daß 90% aller Partikel nicht größer als 107 nm sind. Als Teilchen sind in diesem Zusammenhang sowohl Primärpartikel als auch Aggregate bzw. Agglomerate zu verstehen).

## Beispiel 3

2,5 g Polyacrylsäure (Molmasse 25 000 g/mol) wurden in 247,5 ml deionisiertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 g festes Indiumzinnoxid-Pulver (hergestellt nach dem CVR-Verfahren mit einer Primärpartikelgröße von 2 bis 30 nm, bestimmt mittels TEM) unter Durchmischung (Magnetrührer) zugesetzt. Diese Suspension wurde für 5 Minuten mit einem Ultraschallfinger (Leistung: 200 Watt) vordispersiert. Anschließend wurde für 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt (Heizpilz). Die erhaltene Suspension wurde über einen mit einer Porengröße von 0,22 µm (= Type HAWP® der Firma Millipore) mit einer Glasfritte abgesaugt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand 12 Stunden bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

5 g des trockenen, modifizierten Indiumzinnoxid-Pulvers wurden in 100 ml Dispergiernedium (16% PEG 1000 (= Polyethylenglycol  $M_n = 1\ 000$  g/mol), 8% 2-Pyrrolidon in Wasser) aufgenommen und der pH-Wert mit halbkonzentrierter Ammoniaklösung auf pH = 6 eingestellt. Anschließend erfolgte eine 5-minütige Behandlung mit einem Ultraschallfinger.

Zur Partikelcharakterisierung der Suspension wurde ein Aliquot mit dem oben genannten Dispergiernedium verdünnt und der mittlere Partikeldurchmesser der Indiumzinnoxid-Partikel nach dem Verfahren der dynamischen Lichtstreuung (Streulichtverteilung) bestimmt. Es konnte ein Partikeldurchmesser von 117 nm gemessen werden. Mittels des Verfahrens der Ultrazentrifuge (Massenverteilung) wurden folgende Werte für die Massenverteilung ermittelt:

$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
23 nm	60 nm	92 nm

(Dabei bedeutet  $d_{10}$ , daß 10% aller Partikel nicht größer als 23 nm sind,  $d_{50}$  bedeutet, daß 50% aller Partikel nicht größer als 60 nm sind und  $d_{90}$  bedeutet, daß 90% aller Partikel nicht größer als 92 nm sind. Als Teilchen sind in diesem Zusammenhang sowohl Primärpartikel als auch Aggregate bzw. Agglomerate zu verstehen).

## Beispiel 4

2,5 g Polyacrylsäure (Molmasse 25 000 g/mol) wurden in 247,5 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 g festes Indiumzinnoxid-Pulver (hergestellt nach dem CVR-Verfahren mit einer Primärpartikelgröße von 2 bis 30 nm, bestimmt mittels TEM) unter Durchmischung (Magnetrührer) zugesetzt. Diese Suspension wurde für 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt (Heizpilz). Die erhaltene Suspension wurde über einen mit einer Porengröße von 0,22 µm (= Type HAWP® der Firma Millipore) mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und anschließend 12 Stunden bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

5 g des trockenen, modifizierten Indiumzinnoxid-Pulvers wurden unter Durchmischung (Magnetrührer) in 100 ml Dispergiernedium (10% PEG 1000 (= Polyethylenglycol  $M_n = 1\ 000$  g/mol), 5% 2-Pyrrolidon, 35% Phthalsäurediethylester in Ethanol) aufgenommen. Anschließend erfolgte eine 2-minütige Behandlung mit einem Ultraschallfinger.

Zur Partikelcharakterisierung der Suspension wurde ein Aliquot mit dem oben genannten Dispergiernedium verdünnt und der mittlere Partikeldurchmesser der Indiumzinnoxid-Partikel nach dem Verfahren der dynamischen Lichtstreuung (Streulichtverteilung) bestimmt. Es konnte ein Partikeldurchmesser von 137 nm gemessen werden. Mittels des Verfahrens der Ultrazentrifuge (Massenverteilung) wurden folgende Werte für die Massenverteilung ermittelt:

$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
34 nm	67 nm	110 nm

(Dabei bedeutet  $d_{10}$ , daß 10% aller Partikel nicht größer als 34 nm sind,  $d_{50}$  bedeutet, daß 50% aller Partikel nicht größer als 67 nm sind und  $d_{90}$  bedeutet, daß 90% aller Partikel nicht größer als 110 nm sind. Als Teilchen sind in diesem Zusammenhang sowohl Primärpartikel als auch Aggregate bzw. Agglomerate zu verstehen).

#### Beispiel 5

2,5 g 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan wurden in 497,5 g Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 g festes Indiumzinnoxid-Pulver (hergestellt nach dem CVR-Verfahren mit einer Primärpartikelgröße von 2 bis 30 nm, bestimmt mittels TEM) und 3 ml Salzsäure  $C_{HCl}$  1 mol/L unter Durchmischung (Magnetrührer) zugesetzt. Diese Suspension wurde für 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt (Heizpilz). Die erkaltete Suspension wurde über einen mit einer Porengröße von 0,22  $\mu m$  (= Type HAWP® der Firma Millipore) mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Ethanol gewaschen und anschließend 12 Stunden bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

5 g des trockenen, modifizierten Pulvers wurden unter Durchmischung (Magnetrührer) in 100 ml Dispergiertmedium (10% PEG 1000 (= Polyethylenglycol  $M_w = 1\ 000$  g/mol), 5% 2-Pyrrolidon, 35% Phthalsäurediethylester in Ethanol) aufgenommen.

Zur Partikelcharakterisierung der Suspension wurde ein Aliquot mit dem oben genannten Dispergiertmedium verdünnt und der mittlere Partikeldurchmesser der Indiumzinnoxid-Partikel nach dem Verfahren der dynamischen Lichtstreuung (Streuung) bestimmt. Es konnte ein Partikeldurchmesser von 142 nm gemessen werden. Mittels des Verfahrens der Ultrazentrifuge (Massenverteilung) wurden folgende Werte für die Massenverteilung ermittelt:

$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
31 nm	64 nm	117 nm

(Dabei bedeutet  $d_{10}$ , daß 10% aller Partikel nicht größer als 31 nm sind,  $d_{50}$  bedeutet, daß 50% aller Partikel nicht größer als 64 nm sind und  $d_{90}$  bedeutet, daß 90% aller Partikel nicht größer als 117 nm sind. Als Teilchen sind in diesem Zusammenhang sowohl Primärpartikel als auch Aggregate bzw. Agglomerate zu verstehen).

#### Beispiel 6

Mit den in den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Drucktinten wurden auf 1 bis 2 mm dicke Glasplatten mittels eines Ink-Jet-Druckers strukturierte Flächen und Leiterbahnen geschrieben.

Die auf diese Weise präparierten Glasscheiben wurden anschließend in einem Ofen an der Luft für 6 Stunden bei 400°C und anschließend 6 Stunden unter Formergas (5% Wasserstoff, 95% Argon) bei 400°C geheizt. Die beschriebenen Strukturen wiesen einen spezifischen Widerstand von 0,014 bis 0,11 Ohm  $\times$  cm auf.

#### Patentansprüche

##### 1. Präparationen enthaltend

- ein ternäres Oxid mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 1 bis 100 nm, bevorzugt von 1 bis 50 nm,
- wenigstens ein Dispergiermittel mit einem mittleren Molekulargewicht von  $M_w$  größer 1 000 g/mol und
- einem Lösemittel.

2. Präparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid die Zusammensetzung  $ABX$  besitzt worin die das Wirtsgitter bildenden A Elemente Sn, In und/oder Zn sind und die die Dotierungen B im Wirtsgitter darstellenden Elemente Sb, Sn, Fe, P, Al und/oder Cd sind, wobei die Substitution von Atomen B durch Atome A weniger als 20 Atom%, bevorzugt kleiner als 10 Atom% beträgt und X Sauerstoff ist.

3. Präparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid Indiumzinnoxid ( $A = In$ ,  $B = Sn$ ,  $X = O$ ) ist.

4. Präparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid Antimonzinnoxid ( $A = Sb$ ,  $B = Sn$ ,  $X = O$ ) ist.

5. Präparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid mit der Zusammensetzung  $ABX$  ein aus den Elementen Sn, In und/oder Zn gebildetes Wirtsgitter A mit Dotierungen aus den Elementen Sb, Sn, Fe, P, Al und/oder Cd ist wobei die Substitution von A durch B weniger als 20 Atom%, bevorzugt kleiner als 10 Atom% beträgt und X aus S, Se und/oder Te besteht.

6. Präparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid der Komponente a) aus Wolfram- und Molybdänbronzen mit der Zusammensetzung  $Z_nWO_3$ , bzw.  $Z_nMoO_3$  besteht mit  $0 < X < 1$  und Z ein Element der ersten und/oder zweiten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist.

7. Präparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid der Komponente a) aus Wolfram- und



## DE 198 46 096 A 1

Molybdänoxiden der Zusammensetzung  $WO_{3-x}$  bzw.  $MoO_{3-x}$  mit  $x \leq 0,1$  bestehend.

8. Präparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 100 nm, bevorzugt 1 bis 50 nm, besonders bevorzugt 2 bis 20 nm aufweist.

9. Präparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment der Komponente a) als Primärpartikel, Agglomerat, Aggregat und/oder als Mischung davon vorliegt, wobei die Agglomerate sowie Aggregate eine mittlere Partikelgröße von weniger als 500 nm, bevorzugt weniger als 150 nm besitzen.

10. Präparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersiermittel der Komponente b) wasserlösliche oder wasserzernünftbare Homo- und Copolymerisate, Pflropf und Pflropfcopolymerisate oder statistische Blockcopolymerisate, Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polyoxydimethylene, Polymethylenoxide, Polyvinylmethylether, Polyethylenimine, Polyacrylsäuren, Polyacrylamide, Polymethacrylsäuren, Polymethacrylamide, Poly-N,N-dimethylacrylamide, Poly-N-isopropylacrylamide, Poly-N-acrylglycinamide, Poly-N-methacrylglycinamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Copolymere aus Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetaten, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinyltoxazolidone, Polyvinylmethyloxazolidone, Cellulose, Stärke, Gelatine oder deren Derivate oder Polymere aus Aminosäureeinheiten, insbesondere Polylisin oder Polysparaginsäure eingesetzt werden.

11. Präparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersiermittel der Komponente b) Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, insbesondere Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfid, Dispersiermittel aus der Gruppe der Sulfonbernsteinsäureester, Alkylbenzolsulfonate, sulfatierte, alkoxycylierte Fettsäurealkohole oder deren Salze, insbesondere solche mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere mit 5 bis 30 Ethylenoxid-Versehung  $C_{12}-C_{22}$ -Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, besonders bevorzugt ein mit 8 bis 10 Ethylenoxid-Einheiten alkoxylierter Stearylalkohol oder Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerung von Alkylenoxid und mindestens teilweise Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbesther der Maleinsäure, Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind, eingesetzt werden.

12. Präparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zu den Dispersiermitteln der Komponente b) weiterhin kationische, anionische, amphotere und/oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen eingesetzt werden.

13. Präparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zu den Dispersiermitteln der Komponente b) weiterhin aromatische Dicarbonsäuren und ihre Ester, bevorzugt von Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure zugegeben werden wobei die bevorzugten Ester die ortho-, metha- oder para-Ester  $RCOO-C_6H_4-COOR'$  sind in welchen R, R' die Bedeutung Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Hexyl, Phenyl, Benzyl haben kann wobei Phthalsäurediethylester besonders bevorzugt ist, oder Gemische der erwähnten Verbindungen.

14. Präparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend

- a) ein ternäres Oxid mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 1 bis 100 nm,
- b) wenigstens ein Dispersiermittel mit einem mittleren Molekulargewicht von  $M_w$  größer 1 000 g/mol, ausgewählt,

aus der Gruppe der anionischen Dispersiermittel der Sulfonbernsteinsäureester, Alkylbenzolsulfonate, sulfatierte, alkoxylierte Fettsäurealkohole oder deren Salze, Fettersulfate, Fettersäurecarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isethonate, Taurate, ligninische Verbindungen, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren; Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfid sowie Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweise Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbesther der Maleinsäure, Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind sowie Polymere aus Aminosäureeinheiten, insbesondere Polylisin oder Polysparaginsäure, aus der Gruppe der kationischen Dispersiermittel, quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole, aus der Gruppe der amphoteren Dispersiermittel der Glycine, Propionate und Imidazole und aus der Gruppe der nichtionischen Dispersiermittel der Alkoxyate, Alkylolamide, Ester, Aminoxide, Alkylpolyglykoxide und Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylisierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettsäuren, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

15. Präparationen gemäß Ansprüchen 1 bis 14 enthaltend ein Lösungsmittel der Komponente c) ausgewählt aus der Gruppe: Wasser, aliphatische  $C_1-C_6$ -Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol oder tert-Butanol, aliphatische Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Diäthylketon, Polyole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Trimethylolpropan, Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 bis 4000, vorzugsweise 400 bis 1500 g/mol oder Glycerin, Monohydroxyether, vorzugsweise Monohydroxyalkylether, besonders bevorzugt Mono- $C_1-C_6$ -alkylglykolether wie Ethylenglykolmonomethyl-, monomethyl-, diethylenglykolmonomethyl- oder Diethylenglykolmonomethyl-, Diethylenglykolmonobutyl-, monomethyl-, diethylenglykolmonomethyl-, Thiodiglykol, Triethylenglykolmonomethyl- oder -monomethyl-, 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, n-Büthylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidon, 1,3-Dimethyl-imidazolidin, Dimethylacetamid sowie Dimethylformamid oder deren Gemische.

16. Präparationen gemäß Ansprüchen 1 bis 15 enthaltend

- a) 0,05 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Oxides der Komponente a), bezogen auf die Präparation,
- b) 0,1 bis 200 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 100 Gew.-% und insbesondere 1 bis 20 Gew.-% Dispersiermittel der Komponente b), bezogen auf die eingesetzte Oxidmenge von a),
- c) 10 bis 98 Gew.-%, insbesondere 20 bis 98 Gew.-% Lösungsmittel der Komponente c) bezogen auf die Präparation.

ration.

17. Verfahren zur Auftragung von Drucktinten aus ternären Oxiden der Komponente a) mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 100 nm mit dem Ink-Jet-Verfahren zu strukturierten Flächen auf einer Glasplatte oder einem anderen transparenten hochschmelzenden polymeren Träger.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei nach der Auftragung der Drucktinte auf eine Oberfläche ein anschließendes Sintern des bedruckten Substrates unter reduzierender Atmosphäre (vorzugsweise einem Argon/Wasserstoff-Gasgemisches) bei Temperaturen zwischen 150 bis 600°C zu transparenten elektrisch leitenden Schichten führt.

19. Verfahren nach Anspruch 17, wobei nach Auftragung der Drucktinte auf einen polymeren Träger die zum Sintern der Partikel erforderliche Temperatur durch einen geeigneten Laser oder durch einen Heißluftstrom zugeführt wird.

(12) Disclosure writing

(19) FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY-GERMAN PATENT AND TRADEMARK OFFICE

(10) DE 19846096 A 1

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

COSD 11/02  
C 09 CD 17/00  
C 09 CD 17/00  
B 01 F 17/52  
B 01 F 17/12  
B 01 F 17/10  
B 01 F 17/42  
C 01 G 19/00  
H 01 L 21/768  
H 01 L 23/532  
H 01 B 1/20  
// H05K 1/02

(21) File reference:

198 46 096.1

(22) Application day:

7.10.1998

(43) Disclosure day:

13. 4.2000

(71) Applicant:

Bayer AG, 51373 Leverkusen,  
DE

(72) Inventor:

Gonzalez Blanco, Juan, Dipl.  
Chem. Dr., 50937  
Cologne, DE; Hoheisel, Werner,  
Dipl.-Phys. Dr., 51061  
Cologne, DE; Sicking, Jens, 51491  
Overath, DE

The following specifications are extracted from the documents submitted by the applicant

(54) PREPARATION OF SUSPENSIONS OF TERNARY OXIDES FOR PRESSURE INK

(57) A preparation, containing

a) a ternary oxide with a median particle size of 1 to 50 nm,

b) at least one dispersing agent with a median molecular weight of  $M_w$ , greater than 1000 g/Mol and

c) a solvent,

is especially suitable as pressure ink, for application of structured [textured] areas using the ink jet technique on a transparent high-melting surface After sintering in a reducing atmosphere, transparent electrically conducting layers are produced.

MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

### Description

The invention concerns fine-grain inorganic oxides containing preparations, techniques for their manufacture, as well as their use as pressure ink for making structured, electrically conducting and transparent areas on transparent substrates.

Applying structured, conducting and transparent areas (for example for display applications), e.g. conductive strips on insulating, transparent substrates accomplished according to the present state of the art as follows: After extensive application of a closed layer of the conductive material (e.g. indium-tin oxide) by evaporating, sputtering, spraying pyrolysis, plasma deposition, dipping process or CVD technique, by employing the usual semiconductor lithographic techniques, the desired structures are attached e.g. by etching or scribing. This technique involves a high degree of process complexity and is disadvantageous for the manufacture of the structured layers.

The function of the present invention is it to fabricate suspensions in the form of pressure ink as structured areas, e.g. in the form of conductive strips applied on substrates.

Further, the provision of the electrical conductivity within these structures is achieved by reductive sintering according to the present invention.

Pressure ink could be formulated from suspensions of doped metallic oxides, which are in form of a closed film, electrically conductive following reductive treatment, and of particular interest and for the electrical industry. These inks can be applied using the ink jet technique, structured on transparent substrates, and can be processed by subsequent reductive sintering to form electrically conductive structures.

The invention concerns preparations, containing

a) at least one oxide of the composition ABX.

For A the following elements are possible: Sn, In, Zn forming the host lattice; for B the following elements are possible: Sb, Sn, F, P, Al, Cd, representing the dopants in the host lattice (some of A is replaced with B). This substitution of A against B is less than 20 atom%, preferably less than 10 atom%. X represents preferably oxygen; also the components S, Se and Te are possible.

### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

The compounds indium-tin oxide ( $A = \text{In}$ ,  $B = \text{Sn}$ ,  $X = \text{O}$ ) and antimony-tin oxide ( $A = \text{Sb}$ ,  $B = \text{Sn}$ ,  $X = \text{O}$ ) are especially preferred.

To the elements a) also belong tungsten and molybdenum bronze with the composition  $Z_x\text{WO}_3$  and/or  $Z_x\text{MoO}_3$  with  $0 < x < 1$  and  $Z$  an element of the first and/or second main group of the Periodic Table. Tungsten and molybdenum oxides also belongs, of the composition  $\text{WO}_{3-x}$  and/or  $\text{MoO}_{3-x}$  with  $x < 0.1$ , to the claimed oxides of element a).

- b) at least one dispersing agent with a median molecular weight ( $M_w$ ) greater than 1000, preferably  $M_w$  greater than 1000 up to 500000, and
- c) a solvent.

### Ternary oxides

The median primary particle size of the oxides can be determined by electron micrographs. It is 1 to 100 nm, preferably 1 to 50 nm. The primary particles of the oxides preferably possess a spherical structure. They can be present also in the form of their agglomerates and/or aggregates, with a median particle size of less than 500 nm preferably, less than 150 nm.

The oxides which can be adopted can be crystalline or amorphous, preferably crystalline. Particularly preferential oxides are indium-tin oxide ( $A = \text{In}$ ,  $B = \text{Sn}$ ,  $X = \text{O}$ ) and antimony-tin oxide ( $A = \text{Sb}$ ,  $B = \text{Sn}$ ,  $X = \text{O}$ ).

The oxides of the elements a) can be manufactured, for example, by the sol-gel method, plasma desorption, the Chemical Vapor Reaction technique (CVR) and the Chemical Vapor Condensation technique.

According to the invention, the oxides a contained in the preparations can be present either in the form of their primary particles, agglomerates and/or aggregates of primary particles or mixtures of the two. Agglomerates and/or aggregates of primary particles are understood as multiple, primary particles colocalized by van der Waals force interaction, or as primary particles connected by surface reaction or "Sintering" during the production process.

The oxide of element a) is introduced preferably in an amount of 0.05 to 80 weight %, in particular by 0.1 to 30 weight %, especially preferentially from 0.5 to 20 weight %, related to the preparation.

### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

### Dispersing agent

As dispersing agents molecules are required with a mol mass from 1,000 to 500,000, preferably from 1,000 to 100,000, especially preferably 1,000 to 10,000 g/mol. The dispersing agents can be nonionic, anionic, cationic, or amphoteric compounds.

Examples of nonionic dispersing agents are alkoxylate, alkylolamide, esters, amine oxides and alkylpolyglycosides.

Further examples of nonionic dispersing agents include: Reaction products of alkyl oxides with alkylable compounds, e.g. fatty alcohols, fatty amines, fatty acids, phenols, alkylphenols, arylalkylphenols, like styrene phenol condensates, carbonic acid amides and resinic acids. In this connection are, for example, ethylene oxide adducts from the class of ethylene oxide reaction products with:

- a) saturated and/or unsaturated fatty alcohols with 6-20 C-atoms or
- b) alkylphenols with 4 to 12 C-atoms in the alkyl residue or
- c) saturated and/or unsaturated fatty amines with 14 to 20 C-atoms or.
- d) saturated and/or unsaturated fatty acids with 14 to 20 C-atoms or
- e) hydrated and/or non-hydrated resinic acids.

Among ethylene oxide adducts are in particular, the alkylatable compounds (specified under a) to e)) with 5 to 120, preferably 5 to 60, in particular 5 to 30 mol of ethylene oxide.

Nonionic polymeric dispersing agents are especially preferred.

Polymeric dispersing agents include, for example, the compounds listed in "Water Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior" (Volumé I + II by Philip Molyneux, CRC Press, Florida 1983/84). Further polymeric dispersing agents are, for example, water-soluble as well as water-emulsive compounds, e.g. homo- and copolymers, grafts and graft copolymers, as well as statistic block copolymers,

Particularly preferred polymeric dispersing agents are, for example, AB-, BAB- and ABC- block copolymers. In the BAB block copolymers, the A-Segment is a hydrophobic homopolymer or copolymer, that secures an oxide compound, and whose B-block is a hydrophilic homopolymer or copolymer, or a

MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

salt of it, and guarantees a dispersing of the oxide in the aqueous medium. Such polymeric dispersing agents and their synthesis are well-known, for example, from EP-A-518 225 as well as EP-A-556 649.

Further examples of suitable polymeric dispersing agents are polyethylene oxides, polypropylene oxides, polyoxymethylene, polytrimethylenoxide, polyvinylmethylether, polyethylenimine, polyacrylic acids, polyarylamide, polymethacryl acids, polymethacrylamide, poly-n, n-dimethylacrylamide; poly-n-isopropylacrylamide, poly-n-acrylglycinamide, poly-n-methacrylglycinamide, polyvinyl alcohols, polyvinylacetate, copolymers from polyvinyl alcohols and polyvinyl acetates, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl oxazolidone, polyvinyl methyloxazolidone.

Further are natural polymeric dispersing agents such as cellulose, starch, gel, or their derivatives, representing polymeric dispersing agents of importance. Of particular regard are polymers from amino acid units e.g. polylysine, polyasparaginic acids.

Examples of anionic dispersing agents are: alkyl sulfates, ether sulfates, ethercarboxylate, phosphate ester, sulfosuccinate, sulfosuccinamide, paraffin sulfonate, olefin sulfonate, sarcosinate, isothionate, taurate and lignin compounds.

Anionic, polymeric dispersing agents are particularly preferred.

Suitable anionic polymeric dispersing agents are, in particular, condensation products of phenol with formaldehyde and sodium bisulfite, substituted by aromatic sulfonic acids with formaldehyde, like condensation products of formaldehyde and alkyl naphthalene sulfuric acids or of formaldehyde, naphthalene sulfonic acids or other benzene sulfonic acids.

Further condensation products are available by conversion of naphthalene with alkanols, addition of alkyl oxide and at least partial transfer of the terminal hydroxy groups to sulfo-groups or half esters of maleic acid. Phthalic or succinic acid are available.

Dispersing agents from the group of sulfo-succinic acid ester as well as alkybenzene sulfonate, are in addition suitable as are sulfated alkoxylated fatty acid alcohols or their salts. Alkoxylated fatty acid alcohols are also suitable, in particular C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> fatty acid alcohols with 5 to 120, preferably 5 to 60, in particular 5 to 30 ethylene oxides, provided either saturated or unsaturated, in particular stearyl alcohol. It is particularly preferred to have an alkoylated stearyl alcohol with 8 to 10 ethyl oxide units. The sulfated alkoxlyted fatty acid alcohols are present preferably as salts, in particular as alkali or amine salts,

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

preferably as diethylamine salt. Further examples of anionic polymeric dispersing agents are the salts of polyacryl acids, polyethylene sulfonic acids, polystyrene sulfonic acid, polymethacryl acids, polyphosphoric acids.

Additional examples of anionic polymeric dispersing agents are copolymers of acrylic monomers, which are shown as examples in the following table in combination with following monomers indicated, to be synthesized as statistic, alternating or grafting copolymers:

Acrylamide,  
Acrylamide,  
Acrylic acids,  
Acrylic acids,  
Acrylic acids,  
Acrylic acids,  
n-acryl glycine amide,  
Methacrylamide,  
Methacryl acids,  
Methacryl acids,  
Methacryl acids,  
Methacryl acids,  
Acrylic acid;  
Acrylonitrile;  
n-acrylglycinamide;  
Ethyl acrylate;  
Methyl acrylate;  
Methylene butyrolactam;  
n-isopropylacrylamid;  
Methacryl acids;  
Benzyl methacrylate;  
Diphenyl methyl methacrylate  
Methyl methacrylate;  
Styrene.

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005



Further, lignin sulfonates are possible, e.g. those obtained by sulfite- or interactive techniques. Preferable are products, which are partially hydrated, oxidized, propoxylated, sulfonated, sulfomethylated or disulfated, and by well-known techniques are fractionated, e.g. according to molecular weight or degree of sulfonation. Also mixtures of sulfite and lignin sulfonates are very effective. Particularly suitable is lignin sulfonate with an average molecular weight from 1,000 to 100,000, a content of active lignin sulfonate of at least 80%, preferably with a low content of polyvalent cations.

The degree of sulphonation can vary within a wide range.

Examples of cationic dispersing agents are: alkylammonium compounds and imidazole.

Cationic, polymeric dispersing agents are especially preferred.

Examples of cationic, polymeric dispersing agents are the salts of polyethylimine, polyvinylamine, poly(2-vinylpyridine), poly(4-vinylpyridine), Poly(diallyldimethylammonium)chloride, poly(4-vinylbenzyltrimethylammonium) salts, poly(3-vinylpiperidin).

Amphoteric dispersing agents are, for example: betaine, glycinate, propionate and imidazoline.

Anionic and cationic polymers are summarized as polyelectrolyte, and are partially or completely separable in an aqueous and/or organic phase.

The invention applies to preparations containing

a) at least one oxide of the composition ABX.

For A the following elements are possible: Sn, In, Zn forming the host lattice; for B the following elements are possible: Sb, Sn, F, P, Al, Cd and represent the dopants in the host lattice (some of A is replaced with B). This substitution of A against B is less than 20 atom%, preferably less than 10 atom%. X represents especially preferably oxygen, but the elements S, Se and Te are possible. The compounds indium-tin oxide (A = In, B = Sn, X = O) and antimony-tin oxide (A = Sb, B = Sn, X = O) are particularly preferential.

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

To element a) also belong tungsten molybdenum bronze with the composition  $Z_xWO_3$  and/or  $Z_xMO_3$  with  $0 < x \leq 1$ , and Z an element of the first and/or second main group of the Periodic Table.

Also tungsten and molybdenum oxides of the composition  $WO_{3-x}$  and/or  $MoO_{3-x}$  with  $x < 0.1$  belong to the claimed oxides of element a).

b) at least one dispersing agent with a molecular weight by  $M_w$  greater than 1,000, selected from the group of the anionic dispersing agents of sulfo-succinic acid ester, alkyl benzene sulfonates, sulfated, alkoxyfatty acid alcohols or their salts, ether sulfate, ether carboxylate, phosphate ester, sulfosuccinatamide, paraffin sulfonate, olefin sulfonate, sarcosinate, isethionate, taurate, lignin compounds, condensation products of phenol with formaldehyde and sodium bisulfite as well as condensation products from conversion of naphtholene with alkanols, addition of alkyl oxide and at least partial transfer of the terminal hydroxy groups to sulfo groups or half esters of maleic acid, phthalic acid or succinic acid, substituted if necessary by aromatic sulfone acids with formaldehyde, condensation products of formaldehyde and alkyl naphthalene sulfonic acids or of formaldehyde, naphthalene sulfonic acids or other benzene sulfone acids, condensation products of available polymeric, amphoteric dispersing agents of glycinate, propionate and imidazoline and from the group of the nonionic dispersing agents of alkoxyfatty, alkylolamide, esters, amine oxides, alkylpolyglycoside and conversion products of alkyl oxides with alkylable compounds, e.g. fatty alcohols, fatty amines, fatty acids, phenols, alkyl phenols, arylalkyl phenols, like styrene phenol condensates, carbonic acid amides and resinic acids. In this connection are, for example, ethylene oxide adducts out of the class of ethylene oxide conversion products with:

- a) saturated and/or unsaturated fatty alcohols with 6 to 20 C-atoms or
- b) alkyl phenols with 4 to 12 C-atoms in the alkyl residue or
- c) saturated and/or unsaturated fatty amines with 14 to 20 C-atoms or
- d) saturated and/or unsaturated fatty acids with 14 to 20 C-atoms or
- e) hydrated and/or non-hydrated resinic acids.

Among the ethyl oxide adducts, preferably applicable are the alkylable compounds (specified under a) to e)) with 5 to 120, 5 to 60, in particular 5 to 30 mol ethylene oxide units.

The adopted dispersing agent is introduced preferably in an amount from 0.1 to 200 weight %, in particular 0.5 to 100 weight %, and particularly preferably 1 to 20 weight %, related to the sum of the adopted oxides used.

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

c) solvent,

Suitable solvents (C) are: Water, aliphatic C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcohol, like methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol, n-n-butanol, isobutanol or tert-butanol, aliphatic ketone, like acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or diacetone alcohol, polyols, like ethyl glycol, propylene glycol, butylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, trimethylol propane, polyethylene glycol, with a median molar weight from 100 to 4000, preferably 400 to 1500 g/mol, or glycerine, monohydroxy ether, preferably monohydroxyalkyl ether, particularly preferably mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl glycol ether such as ethyl glycol mono alkyl -, mono methyl -, or diethylene glycolmonomethyl ether or diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, dipropylene glycol monethyl ether, thiodiglycol, triethylene glycol monomethyl ether or -monoethyl ether, as well as 2-pyrrolidone, n-methyl-2-pyrrolidone, n-ethyl-pyrrolidone, n-vinyl-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-imidazolidone, dimethylacetamide as well as dimethylformamide.

Also mixtures of the mentioned solvents are possible.

The amount of the solvent consists of preferably 10 to 99 weight %, more preferably 30 to 98 weight % related to the solid content of oxide.

The preparations according to the invention can contain additionally to the assigned dispersing agent further cationic, anionic, amphoteric and/or non-ionic boundary surfactant compounds of element b), for example, those listed in " Surfactants Europa, A Directory of Surface Active Agents available in Europe " (Edited by Gordon L Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1995).

If the adopted dispersing agent contains ionic groups, these aids should preferably be non-ionic or of the same ionic type.

The preparations according to this invention can contain additionally to the assigned dispersing agent further aromatic dicarbonic acids and their esters of element b), including preferably phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid. The preferential esters are based on isophthalic acid, phthalic acid and terephthalic acid of the following composition: ortho, meta or para RCOO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOR', R, R', consisting for example of: methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, phenyl, benzyl. Phthalic acid diethyl ester is especially preferred.

Also mixtures of the mentioned compounds are applicable.

As additives to the dispersing agent of element b) are compounds from the terpene group, terpenoids fatty acids and fatty acid esters. The following compounds are preferred:

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

ocimen, myrcen, geraniol, nerol, linalool, citronellol, geranial, citronella, neral, limonene, menthol, for example (-)-menthol, menthon or bicyclic monoterpene, saturated and unsaturated fatty acids with 6 to 22 C-atoms, as, for example, stearic acid, oleic acid, linol acid and linoleic acid, or mixtures of them.

Further the preparation can, for example, for use as pressure ink for an ink jet pressure device have the viscosity of the ink adjusted e.g., using polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, methyl cellulose among other things known to the specialist, so that the stability of the pressure ink, the pressure characteristics and the drying characteristics on a suitable surface are not negatively affected. In principle the pigment preparations can contain even more surfactants and, if necessary, also pH regulators and preservatives.

Examples of pH regulators are NaOH, ammonia or aminomethylpropanol, n, n-dimethylaminoethanol.

Examples of preservatives are methyl and chlormethyl-isothiazolin-3-on, benziothiazolin-3-on or mixtures of them.

The preparations according to this invention preferably contain

- a) 0.05 to 80 weight %, preferably 0.1 to 30 weight %, particularly preferably 0.5 to 20 weight %, at least one oxide of element a), related to the preparation.
- b) 0.1 to 200 weight %, preferably 0.5 to 100 weight % and in particular 1 to 20 weight % dispersing agent of element b), related to the assigned oxide amount of a),
- c) 10 to 99 weight %, in particular 30 to 98 weight % solvents of element c), related to the preparation.

In a preferential composition as regards element a) indium-tin oxide ( $A = \text{In}$ ,  $B = \text{Sn}$ ,  $X = \text{O}$ ) and antimony-tin oxide ( $A = \text{Sb}$ ,  $B = \text{Sn}$ ,  $X = \text{O}$ ).

The invention concerns further the fabrication of the preparations as pressure ink, which is characterized by the fact that the oxide of element a) is homogenized and, if necessary, wet-cut in crystalline form with at least one part of the dispersing agent b) and, if necessary, further additives.

This invention covers the fabrication of the preparations with, if necessary, a surface modification of oxides of element a) in water and/or polar organic solvent, in order to render the oxides contained after the production process into the desired dispersion, i.e. to disagglomerate and/or disaggregate them.

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

Generally the oxide (element a) is attached, if necessary after a surface modification in powder form, or in the form of damp pressed cakes, together part of the dispersing agent and water, preferably deionized water, to a homogeneous ground suspension for example by means of agitators, dissolvers, and similar assemblies after preliminary size reduction (i.e. brought in and homogenized).

In addition, the ground suspension can contain fractions of low boiling solvents (boiling point  $< 150^{\circ}\text{C}$ ), which can be removed in the subsequent fine grinding process by evaporation. In addition, it can contain fractions of higher boiling solvents or further additives, as described above, e.g. grinding, defoaming or wetting agents.

The wet-cutting of element a) covers both the preliminary size reduction and the fine grinding. Preferably the particle concentration of the suspension will, as a result, be above the desired concentration of the finished preparation and/or pressure ink. The desired final particle concentration is preferably adjusted following the wet-cutting. Grinding to the desired particle granularity takes place as part of the preliminary size reduction.

For this grinding aggregates are used e.g. kneaders, milling machines, screw presses, ball mills, rotor-stator mills, dissolver, carborundum disk mills, oscillating mills and in particular high-speed continuous or non-continuous feed ball agitators with grinding bodies of from 0.1 to 5 mm in diameter. The grinding bodies can be made of glass, ceramic or metal, e.g. steel. The grinding temperature lies preferably within the range of 0 to  $250^{\circ}\text{C}$ , usually however at room temperature, in particular below the cloud point of the adopted dispersing agent of element b) and a surfactant included if necessary.

In a likewise preferred procedure, grinding can partly or completely take place in a high pressure homogenizer or in a so-called jet disperser (known from DE-A 195 36 845) whereby the content of grinding body wear debris in the suspension and/or the yield of soluble substances from the grinding bodies (e.g. ions from glass bodies) are reduced to a minimum and/or completely avoided.

In a dilution step the preparation obtained is mixed and homogenized in a known manner in water with the remaining dispersing agents and further additives, as well as adjusted to the desired final solid concentration of the preparation and/or pressure ink.

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

Here if necessary, still more of the dispersing agent can be added, to avoid for example a reagglomeration of fine particles in the dilution.

Of special advantage is a technique for the manufacture of the oxide preparations, in which in the grinding step in the fabrication of the oxide concentrates is made sufficient for stabilization of the dispersing agent. Subsequently, or after dilution with water in solution, the dispersing agent not adsorbed to the oxide and/or surplus surfactant are preferably removed, and afterwards the desired preparation is adjusted by addition of the remaining fractions of the preparation.

A technique for the removal of the dispersing agent in solution is for example the centrifugation of the suspension and the subsequent decanting of the supernatant. Likewise membrane- or microfiltration methods come into consideration.

In a preferred procedure, the mixing and homogenization of the preparations take place using a jet disperser or a high pressure homogenizer, in order to prevent the emergence of foam and to avoid possible reagglomeration.

With the adjustment of the desired preparations, the adjustment of the desired viscosity, density and surface tension of the ink also takes place.

Before using the preparations as pressure ink, the ink is fine-filtered if necessary, for example by means of 0.5 to 5  $\mu\text{m}$  membrane or glass filters.

Generally the physical characteristics of the inks are adjusted for use in conventional ink jet printers, whereby the surface tension should preferably be from 20 to 70 mN/m, and the viscosity less than 20 mPas, preferably 0.5 to 10 mPas.

The pressure ink according to this invention, applied according to this invention, is supplied as pressure ink with excellent dispersion and storage stability across a wide temperature range, no blockage in the print head (so-called coagulation or clogging), high wear and leaching fastness of the imprints on various transparent substrates, e.g. glass and heat resistant synthetics.

The ink jet pressure and/or the ink jet method is actually well-known and is generally effected so that the pressure ink is held in the container tanks of an ink jet print head, and sprayed in small drops on to the

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

argon-hydrogen gas mixture) at temperatures between 150 and 600°C.

For the residue-free removal of organic constituents subsequent in air sintering can take place at 500°C.

The layers fabricated in such a way exhibit a conductivity from 0.014 to 0.11 ohmcm

#### Examples

##### Example I

2.5 g polyasparagic acid (mol mass 3,000 g/mol) were dissolved in 247.5 ml deionized water. To this solution was added 50 g solid indium-tin oxide powder (fabricated by the CVR technique with a primary particle size of 2 to 30 nm, determined by means of TEM), and thoroughly mixed (magnetic agitator). This suspension was dispersed for 5 minutes with an ultrasonic probe (power 200 watts). It was then heated for 5 hours under reflux (heating button). The cooled suspension cooled was extracted using a Millipore Type HAWP® with pore size of 0.22  $\mu\text{m}$  with a glass frit material and the residue washed with water. Subsequently, the residue was dried for 12 hours at 70°C in a drying cabinet.

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

5 g of the dry, modified indium-tin oxide powder was absorbed in 100 ml dispersing agent (16% PEG 1000 (= polyethyleneglycol  $M_w = 1000$  g/mol), 8% 2-pyrrolidone in water), and the pH value was adjusted to pH=6 with half concentration ammonia solution. Subsequently, a 5-minute treatment with an ultrasonic probe took place.

For particle characterisation of the suspension, a portion the dispersing medium specified above was diluted, and the median particle diameter of the indium-tin oxide particles was determined using the dynamic light scattering technique. A particle diameter of 91 nm was measured. Using an ultracentrifuge technique (mass distribution), the following values for the mass distribution were obtained:

$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
17 nm	43 nm	87 nm

(for  $d_{10}$  this means that 10% of all particles are no larger than 17 nm, for  $d_{50}$  it means that 50% of all particles are no longer than 43 nm, and for  $d_{90}$  it means that 90% of all particles are no larger than 87 nm. In this connection particles are understood to be both primary particles and aggregates and/or agglomerates).

#### Example 2

2.5 g polyasparaginic acid (mol mass 3,000 g/mol) were dissolved in 247.5 ml water. To this solution was added 50 g solid indium-tin oxide powder (fabricated using CVR technique with a primary particle size of 2 to 30 nm, determined by means of TEM), and thoroughly mixed (magnetic agitator). This suspension was heated for 5 hours under reflux (heating button). The cooled suspension was withdrawn over a filter with a pore size of 0.22  $\mu\text{m}$  (Millipore type HAWP®) with a glass frit material. The residue was washed with water and afterwards dried for 12 hours at 70°C in a drying cabinet.

5 g of the dry, modified indium-tin oxide powder was absorbed (mixed with a magnetic agitator) in 100 ml dispersing agent (10% PEG 1000 (= polyethyleneglycol  $M_w = 1000$  g/mol), 5% 2-pyrrolidone, 35% phthalic acid ethyl ester in ethanol). Subsequently, a 2 minute treatment with an ultrasonic probe took place.

For particle characterization of the suspension, a portion with the dispersing medium specified above was diluted, and the median particle diameter of the indium-tin oxide particles was determined using the

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

dynamic light scattering technique. A particle diameter of 103 nm was measured. Using an ultracentrifuge technique (mass distribution), the following values for the mass distribution were obtained:

$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
34 nm	79 nm	107 nm

(for  $d_{10}$ , this means that 10% of all particles are no larger than 34 nm, for  $d_{50}$  it means that 50% of all particles are not larger than 79 nm and for  $d_{90}$  it means CD<sub>90</sub> that 90% of all particles, are no longer than 107 nm. In this connection, particles are understood to be both primary particles and aggregates and/or agglomerates)

### Example 3

2.5g polyacrylic acid (mol mass 25,000 g/mol) were dissolved in 247.5ml deionized water. To this solution was added 50 g solid indium-tin oxide powder (fabricated using the CVR technique with a primary particle size of 2 to 30 nm, determined by means of TEM), and thoroughly mixed (magnetic agitator). This suspension was dispersed for 5 minutes with an ultrasonic probe (power 200 watts). Subsequently it was heated for 5 hours under reflux (heating button). The cooled suspension was extracted over a filter with a pore size of 0.22  $\mu\text{m}$  (Millipore Type HAWP®) with a glass frit material, and the residue was washed with water. Subsequently, the residue was dried for 12 hours at 70°C in a drying cabinet.

5 g of the dry, modified indium-tin oxide powder were absorbed in 100 ml dispersion medium (16% PFG 1000 (= polyethylene glycol  $M_w = 1000$  g/mol), 8% 2-pyrrolidone in water) and the pH value was adjusted to pH=6 with half concentration ammonia solution. Subsequently, a 5-minute treatment with an ultra sound probe took place.

For particle characterisation of the suspension, portion with the dispersing medium specified above was diluted, and the median particle diameter of the indium-tin oxide particles was determined using the dynamic light scattering technique. A particle diameter of 117 nm was measured. Using an ultracentrifuge technique (mass distribution), the following values for the mass distribution were obtained:

$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
23 nm	60 nm	92 nm

### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005



(for  $d_{10}$  this means that 10% of all particles are not larger than 23 nm, for  $d_{50}$  it means that 50% of all particles are not larger than as 60 nm, and for  $d_{90}$  it means that 90% of all particles are not larger than 92 nm. In this connection, particles are understood to be both primary particles and aggregates and/or agglomerates

#### Example 4

2.5 g polyacrylic acid (mol mass 25,000 g/mol) were dissolved in 247.5 ml water. To this solution was added 50 g solid indium-tin oxide powder (fabricated using the CVR technique with a primary particle size from 2 to 30 nm, determined by means of TEM), and thoroughly mixed (magnetic agitator). This suspension was heated for 5 hours under reflux (heating button). The cooled suspension was extracted over a filter with a pore size of 0.22  $\mu\text{m}$  (Millipore Type HAWP<sup>®</sup>) with a glass frit material. The residue was washed with water and afterwards dried 12 hours at 70°C in a drying cabinet.

5 g of the dry, modified indium-tin oxide powder was absorbed (mixed with a magnetic agitator) in 100 ml dispersion medium (10% PEG 1000 (= polyethylene glycol  $M_w = 1,000$  g/mol), 5% 2-pyrrolidone, 35% phthalic acid diethyl ester in ethanol). Subsequently, a 2-minute treatment with an ultrasonic probe took place.

For particle characterization of the suspension, a portion with the dispersion medium specified above was diluted, and the median particle diameter of the indium-tin oxide particles was determined using the dynamic light scattering technique. A particle diameter of 137 nm was measured. Using an ultracentrifuge technique (mass distribution), the following values for the mass distribution were obtained:

$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
34 nm	67 nm	110 nm

(for  $d_{10}$  this means that 10% of all particles are not larger than 34 nm, for  $d_{50}$  it means that 50% of all particles are not larger than 67 nm and for  $d_{90}$  that 90% of all particles are not larger than 110 nm. In this connection, particles are understood to mean both primary particles and aggregates and/or agglomerates.

#### Example 5

### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

2.5 g 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane were dissolved in 497.5 g ethanol. To this solution was added 50 g solid indium-tin oxide powder (fabricated by the CVR technique with a primary particle size of 2 to 30 nm, determined by means of TEM) and 3ml hydrochloric acid (HCl) 1 mol/L, and thoroughly mixed (magnetic agitator). This suspension was heated for 5 hours under reflux (heating button). The cooled suspension was extracted over a filter with a pore size of 0.22  $\mu\text{m}$  (Millipore Type HAWP®) with a glass frit material. The residue was washed with ethanol, and afterwards dried for 12 hours at 70°C in a drying cabinet.

5 g of the dry, modified powder was absorbed (mixed with a magnetic agitator) in 100 ml dispersion medium (10% PEG 1000 (= polyethylene glycol  $M_w = 1,000$  g/mol), 5% 2-pyrrolidone, 35% phthalic acid diethyl ester in ethanol).

For particle characterisation of the suspension, a portion with the dispersing medium specified above was diluted, and the median particle diameter of the indium-tin oxide particles was determined using the dynamic light scattering technique. A particle diameter of 142 nm was measured. Using an ultracentrifuge technique (mass distribution), the following values for the mass distribution were obtained:

$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
31 nm	64 nm	117 nm

(for  $d_{10}$  this means that 10% of all particles are not larger than 31 nm, for  $d_{50}$  it means that 50% of all particles are not larger than as 64 nm, and for  $d_{90}$  it means that 90% of all particles are not larger than 117 nm. In this connection, particles are understood to mean both primary particles and aggregates and/or agglomerates.

#### Example 6

With the pressure into fabricated in examples 1 to 5, structured areas and conductive strips were inscribed on 1 to 2 mm thick glass plates using an ink jet printer.

The glass plates prepared in this way were then heated in air in a furnace for 6 hours at 400°C, and then for 6 hours in inert gas (5% hydrogen, 95% argon) at 400°C. The inscribed structures exhibited a specific resistance of 0.014 to 0.11 ohmcm.

#### MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

## Patent claims

## 1. Preparations containing

- a) a ternary oxide with a median primary particle size of 1 to 100 nm, preferably from 1 to 50 nm,
- b) at least one dispersing agent with a median molecular weight of  $M_w$  greater than 1,000 g/mol and
- c) a solvent.

## 2. Preparation in accordance with claim 1, characterized by the fact that the oxide possesses the composition ABX where

the host lattice forming A consists of elements Sn, In and/or Zn and the dopants B in the host lattice are the elements Sb, Sn, F, P, Al and/or Cd, whereby the substitution of atoms B by atoms A is less than 20 atom%, preferably less than 10 atom% and X is oxygen

3. Preparation in accordance with claim 1, characterized by the fact that the oxide is indium-tin oxide ( $A = \text{In}$ ,  $B = \text{Sn}$ ,  $X = \text{O}$ ).4. Preparation in accordance with claim 1, characterized by the fact that the oxide is antimony-tin oxide ( $A = \text{Sb}$ ,  $B = \text{Sn}$ ,  $X = \text{O}$ ).

## 5. Preparation in accordance with claim 1, characterized by the fact that the oxide with the composition ABX consists of the element, Sn, In and/or Zn, a host lattice A with dopants from the elements Sb, Sn, F, P, Al and/or Cd, whereby the substitution of A by B is less than 20 atom%, preferably less than 10 atom%, and consists of S, Se and/or Te.

6. Preparation in accordance with claim 1, characterized by the fact that the oxide of element a) consists of tungsten and molybdenum bronze with the composition  $Z_x\text{WO}_3$  and/or  $Z_x\text{MoO}_{3-x}$ , with  $0 < X < 1$ , and Z an element of the first and/or second main group of the Periodic Table7. Preparation in accordance with claim 1, characterized by the fact that the oxide of element a) consists of tungsten and molybdenum oxides with the composition  $\text{WO}_{3-x}$  and/or  $\text{MoO}_{3-x}$ , with  $X < 0.1$ .

## MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

8. Preparation in accordance with claim 1, characterized by the fact that the oxide has a median particle size of 1 to 100 nm, preferably 1 to 50 nm, especially preferably 2 to 20 nm.
9. Preparations in accordance with claim 1, characterized by the fact that the pigment of element a), as primary particle, agglomerate, aggregate and/or mixture of it, possesses a median particle size of less than 500 nm, preferably less than 150 nm.
10. Preparations in accordance with claim 1, characterized by the fact that dispersing agents of element b) include water-soluble or water-emulsive homo-and copolymers, grafts and graft copolymers or statistical block copolymers, polyethylene oxides, polypropylene oxides, polyoxymethylene, polytrimethylene oxide, polyvinyl methyl ether, polyethyleneimine, polyacryl acids, polyarylate amide, polymethylacryl acids, polymethyl acrylamide, poly-n, n-dimethylacrylamide, poly-n-isopropyl acrylamide, poly-n-acrylglycinamide, poly-n-methacrylglycinamide, polyvinyl alcohols, polyvinyl acetate, copolymers from polyvinyl alcohols and polyvinyl acetates, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl oxazolidone, polyvinyl methyloxazolidone, cellulose, starch, gel or their derivatives or polymers from amino acid units, in particular polylysine or polyasparagine acid.
11. Preparations in accordance with claim 1, characterized by the fact that dispersing agent of element b) includes condensation products of aromatic sulfonic acids with formaldehyde, in particular condensation products of formaldehyde and alkylnaphthalene sulfonic acids or of formaldehyde, naphthalene sulfonic acids and/or benzene sulfonic acids, condensation products of phenol substituted if necessary by formaldehyde and sodium bisulfite, dispersing agents from the group of sulfone succinic acid esters, alkybenzenesulfonates, sulfated alkoxyfatty acid alcohols or their salts, especially those with 5 to 120, preferably 5 to 60, in particular 5 to 30 ethylene oxide provided  $C_6-C_{22}$  fatty acid alcohols, which are saturated or unsaturated, in particular stearyl alcohol, especially preferred with 8 to 10 ethyl oxide units, or condensation products of conversion of naphthols with alkanols, addition of alkyl oxide and at least partial transfer of the terminal hydroxyl groups into sulfo groups or half esters of malic acid, phthalic acid, or succinic acid.
12. Preparation in accordance with claim 1, characterized by the fact that the dispersing agents of element b) further include cationic, anionic, amphoteric, and/or non-ionic surfactants.
13. Preparation in accordance with claim 1, characterized by the fact that the dispersing agents of element b) further include aromatic dicarbonic acids and their esters, preferably from phthalic acid.

**MACHINE ASSISTED TRANSLATION**

6-7005

isophthalic acid, and terephthalic acid, and preferably the ortho-, metha- or para-ester  $\text{RCOO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOR}'$  in which R, R' mean methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, phenyl, benzyl, of which phthalic acid diethyl ester is particularly preferred, or mixtures of the mentioned compounds.

14. Preparations in accordance with claim 1, containing

- A) a tertiary oxide with a median primary particle size from 1 to 100 nm,  
b) at least one dispersing agent with a median molecular weight of  $M_w$  greater than 1,000 g/mol, selected

from the following group of anionic dispersing agents: sulfosuccinic acid esters, alkylbenzene sulfonates, sulfated alkoxyated fatty acid alcohols or their salts, ether sulfate, ethercarboxylate, phosphate ester, sulfosuccinamide, paraffin sulfonate, olefin sulfonate, sarcosinate, isethionate, taurate, lignin compounds, condensation products of phenol with formaldehyde and sodium bisulfite condensation products from reaction of naphthols with alkanols, addition of alkyl oxide and at least partial transfer of the terminal hydroxy groups to sulfo groups or half esters of maleic acid, phthalic acid or succinic acid, substituted if necessary by aromatic sulfonic acids with formaldehyde, like condensation products from formaldehyde and alkyl naphthalene sulfonic acids, or from formaldehyde, naphthalene sulfonic acids and/or benzene sulfonic acids, polymers from amino acid units, in particular polylysine or polyasparagine acid, from the group of cationic dispersing agents, quaternary alkyl ammonium compounds and imidazole, from the group of the amphoteric dispersing agents, glycinate, propionate and imidazoline, and from the group of non-ionic dispersing agents, alkoxyate, alkylolamide, esters, amine oxides, alkylpolyglycoside and conversion products of alkyl oxides with alkylatable compounds, e.g. fatty alcohols, fatty amines, fatty acids, phenols, alkylphenols, arylalkylphenols, like styrene phenol condensates, carbonic acid amides and resinic acids.

15. Preparation in accordance with claims 1 to 14 containing a solvent of element c) selected from the group: water, aliphatic  $\text{C}_1-\text{C}_4$  alcohols, like methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol, n-n-butanol, isobutanol or tert-butanol, aliphatic ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or diacetone alcohol, polyols such as ethyl glycol, propylene glycol, butylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, trimethylol propane, polyethylene glycol with a median molar weight from 100 to 4000, preferably 400 to 1500 g/mol, or glycerine, monohydroxy ether, preferably monohydroxy alkyl ether, particularly preferably mono- $\text{C}_1-\text{C}_4$ -alkylglycoether, like ethyl glycol mono alkyl -, mono methyl -, diethyleneglycolmonomethylether or diethyleneglycolmono ethyl ether, diethyleneglycolmonobutyl ether, dipropyleneglycolmonoethyl ether, thiodiglycol, triethyleneglycolmonomethylether or-monoethyl ether,

MACHINE ASSISTED TRANSLATION

6-7005

2-pyrrolidone, n-methyl-2-pyrrolidone, n-ethyl-pyrrolidone, n-vinylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-imidazolidone, dimethylacetamide as well as dimethylformamide or their mixtures.

16. Preparations in accordance with claims 1 to 15 containing

- a) 0.05 to 80 weight %, preferably 0.1 to 30 weight %, particularly preferably 0.5 to 20 weight % at least of one oxide of element a), related to the preparation,
- b) 0.1 to 200 weight %, preferably 0.5 to 100 weight % and especially 1 to 20 weight % dispersing agent of element b), related to the adopted oxide amount of a),
- c) 10 to 98 weight %, in particular 20 to 98 weight %, solvents of element c) related to the preparation.

17. Technique for the application of pressure ink from ternary oxides of element a) with a median particle size of 1 to 100 nm with the ink jet technique to structured areas on a glass plate or another transparent high-melting polymeric mount.

18. Technique according to claim 17, whereby after the deposition of the pressure ink on a surface, a subsequent sintering of the imprinted substrate in a reducing atmosphere (preferably an argon/hydrogen gas mixture) at temperatures from 150 to 600°C, producing transparent electrically conductive layers

19. Technique according to claim 17, whereby after deposition of the pressure ink on a polymeric mount, the temperature required for sintering the particles is provided by a suitable laser or by a hot air stream.

Language Services Unit

Phoenix Translations

June 27, 2005

**MACHINE ASSISTED TRANSLATION**

6-7005